

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-35736

(43) 公開日 平成9年(1997)2月7日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 8/10			H 0 1 M 8/10	
B 0 1 J 23/46	3 0 1		B 0 1 J 23/46	3 0 1 M
H 0 1 M 4/92			H 0 1 M 4/92	
8/02			8/02	P

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-183081

(22) 出願日 平成7年(1995)7月19日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 川畑 雅子

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 宗内 篤夫

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

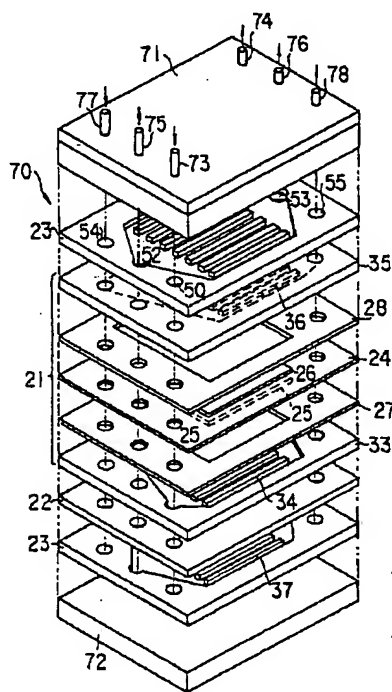
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池およびその運転方法

(57) 【要約】

【課題】 燃料ガスに含まれているCOによる燃料極触媒の被毒を抑制できる固体高分子型燃料電池を得る。

【解決手段】 白金に対するルテニウム含有量が50重量%以上で85重量%以下の白金-ルテニウム触媒を燃料極25が備えており、かつ電池の作動温度が100℃から120℃の間に設定されている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】白金に対するルテニウム含有量が50重量%以上で85重量%以下の白金-ルテニウム触媒を燃料極が備えており、かつ電池の作動温度が100℃から120℃の間であることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項2】白金、ルテニウム、カーボンからなる組成で、白金に対するルテニウム含有量が50重量%以上で85重量%以下、全体に対するカーボン含有量が20～60重量%の触媒を燃料極が備えており、かつ電池の作動温度が100℃から120℃の間であることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項3】白金に対するルテニウム含有量が50重量%以上で85重量%以下の白金-ルテニウム触媒を燃料極が備えており、かつ電池の作動温度が100℃から120℃の間である固体高分子型燃料電池を運転するに当たり、前記燃料極を介して高分子電解質膜を加湿する内部加湿方式を採用するとともに、燃料ガスを2kg/cm²～4kg/cm²の圧力で供給し、酸化剤ガスを2kg/cm²～4kg/cm²の圧力で供給し、一部が上記内部加湿方式の加湿水となる冷却水を上記燃料ガスの供給圧力に対して同等かもしくはそれ以上の圧力で供給するようにしたことを特徴とする固体高分子型燃料電池の運転方法。

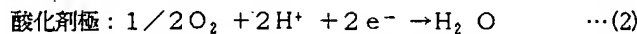
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素イオン伝導性を有する高分子膜や水素イオン伝導性を有する無機または有機材料粉末と高分子結着材料とからなる複合材を電解質として用いる固体高分子型燃料電池に関する。

【0002】

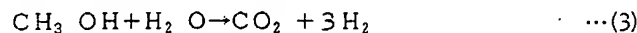
【従来の技術】近年、高効率のエネルギー変換装置として



なる電気化学的な反応が起こる。

【0007】上記反応式において、電子については燃料極から外部回路を通して酸化剤極への移動であり、水素イオンについては電解質中での移動である。そして、反応生成物として酸化剤極側で水が生成される。

【0008】このような固体高分子型燃料電池の燃料ガスとしては、多くの場合、メタノールなどアルコール系



これ以外に、



の反応も起こり、水素以外に副生成物として1数%以下のCOも生成される。

【0010】ところで、副生成物を含む改質ガスを直接電池の燃料極に供給すると、含まれているCOが燃料極の白金触媒に吸着する現象が起こり、白金触媒が被毒される。触媒がCOによって被毒されると、燃料極での反

燃料電池が注目を集めている。燃料電池は、これに用いる電解質の種類により、たとえばアルカリ性水溶液型、リン酸型、固体高分子型等の低温動作燃料電池と、熔融炭酸塩型、固体酸化物電解質型等の高温動作燃料電池とに大別される。

【0003】これらの燃料電池のうち、電解質として水素イオン伝導性を有する高分子電解質膜(Polymer Electrolyte Membrane)を用いる固体高分子型燃料電池は、加圧容器を必要とせず、コンパクトで高出力密度が得られること、優れた起動性が得られ、かつ簡略なシステムで運転が可能であることなどの理由から、宇宙用、移動電源用、離島用、定置用などとして注目されている。

【0004】固体高分子型燃料電池で用いられる電解質膜としては、スルホン酸基を持つポリスチレン系の陽イオン交換膜、フルオロカーボンスルホン酸とポリビニリデンフルオライドとの混合物質、フルオロカーボンマトリックスにトリフルオロエチレンをグラフト化したもの等が知られている。最近ではパーフルオロカーボンスルホン酸膜(たとえば、ナフィオン:商品名、デュボン社製)等も用いられている。

【0005】このような高分子電解質膜を用いる固体高分子型燃料電池は、ガス拡散層および触媒層としての機能を有する一対の多孔質電極、すなわち白金触媒を担持した多孔質の燃料極と酸化剤極とで高分子電解質膜を挟持するとともに両極の外側に燃料ガス流路と酸化剤ガス流路とを備えた集電体を配したものを単セルとし、このような単セルを複数個、冷却板等を介して積層した構成となっている。

【0006】水素イオン伝導型の燃料電池では、燃料極側および酸化剤極側において、白金触媒の存在のもとに電解質と電極との界面で、

の燃料またはメタンガスなど炭化水素系の燃料を改質して得た水素の豊富な改質ガスが用いられる。たとえば、メタノールの改質の例をとると、(3)式に示すように、200～300℃で水蒸気を加えて炭酸ガスと水素とを生成させる反応となる。

【0009】

応が阻害されて電池性能が大幅に低下する。このため、通常は改質器を出た燃料ガスをさらにシフトコンバータに通したり、CO酸化除去装置(これらを第1段CO除去装置とする)に通したりしてCO濃度を低減させてから電池の燃料極に供給する方式が採られている。

【0011】リン酸型燃料電池では電池作動温度が20

0℃付近であるため、燃料ガス中のCO濃度が数100ppm程度でも電池性能にはほとんど影響を与えない。しかし、固体高分子型燃料電池では作動温度が通常、常温～80℃と低いため、燃料ガス中に数100ppmのCOが含まれていると、触媒の被毒が起こる。文献(R. A. Lemons, J. of Power Source, vol. 29, pp. 251-264 (1990))によれば固体高分子型燃料電池を80℃で作動させたときのCO許容濃度は10ppmと報告されている。このため、数100ppmのCOを含む改質ガスについて、CO除去を行うためには、第1段CO除去装置を通ったガスを、さらに選択的酸化などの第2段CO除去装置に通す必要がある。しかし、このように第2段CO除去装置に通しても、CO濃度を確実に許容値の10ppm以下に低減させるのは難しい。このため、さらに第3段CO除去装置に通す必要があり、システム構成が複雑になってしまう問題があった。

【0012】なお、第3段CO除去装置に代えて、燃料ガス中のCO濃度に応じて酸化剤を混入することでCO被毒を抑制する方法(特開平6-251786号)も考えられている。しかし、この方法では、第3段CO除去装置を設ける代りに、新たに燃料ガス中のCO濃度を検知するためのセンサーやCO濃度に応じて酸化剤を供給するためのガス混合制御装置が必要となる。また、CO濃度変動に対するセンサーの追従性が要求され、これに応じて適量の酸化剤がガス混合制御装置で供給されなければならない。もし、これらの装置に不具合が生じると、酸化剤不足で燃料極の白金触媒が被毒したり、酸化剤の過剰供給で水素との酸化反応が起きて電池電圧が低下したりする問題が新たに生じることになる。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】上述の如く、従来の固体高分子型燃料電池にあつては、燃料ガス中にCOが含まれていると、このCOによって燃料極触媒が被毒して電池性能の低下を招くため、使用できる燃料ガスが特定されたり、あるいはアルコール系の燃料や炭化水素系の燃料を改質して得た燃料ガスをを用いようとした場合には大掛りな付帯設備を必要とする問題があった。

【0014】そこで本発明は、簡単な構成であるにも拘らず燃料ガス中のCOによる燃料極触媒の被毒を抑制でき、もって大掛り付帯設備を必要とすることなく、また使用できる燃料ガスの範囲を拡大できる固体高分子型燃料電池およびその運転方法を提供することを目的としている。

【0015】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明に係る固体高分子型燃料電池は、白金に対するルテニウム含有量が50重量%以上で85重量%以下の白金-ルテニウム触媒を燃料極が備えており、かつ電池の作動温度が100℃から120℃の間であることを特徴としている。

【0016】なお、触媒の担持体としてカーボンが用いられるが、触媒全体に対するカーボンの含有量は20～60重量%であることが好ましい。

【0017】また、上記目的を達成するために、本発明に係る運転方法では、白金に対するルテニウム含有量が50重量%以上で85重量%以下の白金-ルテニウム触媒を燃料極が備えており、かつ電池の作動温度が100℃から120℃の間である固体高分子型燃料電池を運転するに当たり、前記燃料極を介して高分子電解質膜を加湿する内部加湿方式を採用するとともに、燃料ガスを2kg/cm²～4kg/cm²の圧力で供給し、酸化剤ガスを2kg/cm²～4kg/cm²の圧力で供給し、一部が上記内部加湿方式の加湿水となる冷却水を上記燃料ガスの供給圧力に対して同等かもしくはそれ以上の圧力で供給するようにしたことを特徴としている。

【0018】上記組成の白金-ルテニウム触媒はCOに被毒され難い。また、電池の作動温度を上記温度まで上げると、燃料極触媒がCOに被毒され難い方向に一層近付けることが可能となる。

【0019】また、触媒の担持体であるカーボンの含有量が少なくなると、触媒での金属濃度が高くなるため、触媒の製作コストが高くなるばかりか、引火し易くなるなど製造工程上の取扱いが極めて難しく、しかも触媒の導電性を低下させる。したがって、上記範囲が好ましい。

【0020】上記組成の触媒を持つ燃料極を備え、かつ上記温度範囲の固体高分子型燃料電池を内部加湿方式で運転するに当って、燃料ガスおよび酸化剤ガスの供給圧力は水蒸気分圧より大きな値である必要があるため、2kg/cm²以上必要である。また、供給圧力を大きくすると、加圧動力が大きくなり、電池システム全体の効率が低下するので、上限を4kg/cm²に抑える必要がある。さらに、一部が内部加湿方式の加湿水となる冷却水の圧力は、加湿水を安定供給するために上記燃料ガスの供給圧力に対して同等かもしくはそれ以上である必要がある。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら本発明の実施形態を説明する。

【0022】図1には本発明の一実施形態に係る固体高分子型燃料電池の分解斜視図が示されている。

【0023】この固体高分子型燃料電池は、単セル21を互いの間に後述する加湿水透過板22と冷却水案内機能およびセパレータ機能を備えた冷却板23とを介在させて複数積層した積層構造に形成されている。

【0024】単セル21は、公知のものと同様の材質で形成された高分子電解質膜24を備えている。この高分子電解質膜24の両面には高分子電解質膜より小さい面積に形成された燃料極25と酸化剤極26とが接触配置されている。燃料極25および酸化剤極26の外周部分

には、各電極とほぼ同じ厚みのシール材で形成されたガスシール用のパッキング27、28が配置されている。

【0025】ここで、燃料極25は次のように形成されている。すなわち、図3(a)に示すように、カーボン多孔質体29の一方の表面にカーボン粉末と撈水剤とのスラリーとを塗布し、これを360℃で焼結してガス拡散層30を形成し、このガス拡散層30上に白金(Pt)とルテニウム(Ru)とカーボン(C)からなる触媒層31を設けたものとなっている。触媒層31は、Ptに対するRuの含有量が50重量%以上で85重量%以下となるように、たとえば組成比Pt:Ru:C=30:30:40に配合されたカーボン担持触媒とフッ素系高分子溶液と水とを混合して燃料極用触媒スラリーを作成し、これを白金担持量が 1.5 mg/cm^2 となるようにガス拡散層30上に塗布して形成されている。そして、触媒層31が高分子電解質膜24側に位置するように配置されている。

【0026】一方、酸化剤電極26は、図3(b)に示すように、カーボン多孔質体29の一方の表面にカーボン粉末と撈水剤とのスラリーを塗布し、これを360℃で焼結してガス拡散層30を形成し、このガス拡散層30上に白金(Pt)とカーボン(C)とからなる触媒層32を設けたものとなっている。触媒層32は、組成比がPt:C=50:50に配合されたカーボン担持触媒とフッ素系高分子溶液と水とを混合して酸化剤極用触媒スラリーを作成し、これを白金担持量が 1.5 mg/cm^2 となるようにガス拡散層30上に塗布して形成されている。そして、触媒層32が高分子電解質膜24側に位置するように配置されている。

【0027】燃料極25の図1中下面側には、燃料極25への燃料ガスの供給機能と集電機能とを發揮する燃料極側集電板33が接触配置されている。この燃料極側集電板33は、親水性のカーボン多孔質板で形成されている。燃料極側集電板33における燃料極25との接触面には、図2に示すように、燃料ガスを通流させるための案内溝34が複数形成されている。同様に、酸化剤極26の図1中上面側には、酸化剤極26への酸化剤ガスの供給機能と集電機能とを發揮する酸化剤極側集電板35が接触配置されている。この酸化剤極側集電板35は、緻密なカーボン板で形成されている。酸化剤極側集電板35における酸化剤極26との接触面には、図2に示すように、酸化剤ガスを通流させるための案内溝36が複数形成されている。

【0028】一方、燃料極側集電板33の図1中下面側には前述した加湿水透過板22が接触配置されており、この加湿水透過板22の図1中下面側には冷却板23が接触配置されている。加湿水透過板22は親水性のカーボン多孔質薄板で形成されており、冷却板23は緻密なカーボン板あるいは金属板で形成されている。冷却板23の加湿水透過板22側に位置する面には、冷却水を案

内するための案内溝37が複数形成されている。

【0029】加湿水透過板22の両側部、冷却板23の両側部、高分子電解質膜24の両側部、パッキング27、28の両側部には、それぞれ図1に示すように、燃料ガスを供給/排出するための孔50、51（ただし、孔51は図示せず）と、冷却水を供給/排出するための孔52、53と、酸化剤ガスを供給/排出するための孔54、55とが積層方向に通じる関係に設けられている。

【0030】そして、燃料極側集電板33に設けられた案内溝34は燃料ガスを供給/排出するための孔50、51に通じ、酸化剤極側集電板35に設けられた案内溝36は酸化剤ガスを供給/排出するための孔54、55に通じ、冷却板23に設けられた案内溝37は冷却水を供給/排出するための孔52、53に通じている。

【0031】このように構成された単セル21、加湿水透過板22、冷却板23が複数積層されて燃料電池積層体70が構成されている。燃料電池積層体70の積層方向に位置する両端面に導電性のエンドプレート71、72が当てがわれ、さらにこれらエンドプレート71、72の外面にエンドプレートより幅広い図示しない締付け板が当てがわれ、これら締付け板の周縁部においてバネを介在させた条件下で両締付け板を絶縁性のロッドで積層方向に締付けたものとなっている。

【0032】なお、エンドプレート71の上面には、前述した孔50、51を介して燃料ガスの供給/排出を行うための燃料供給管73、燃料排出管74と、前述した孔52、53を介して冷却水の供給/排出を行うための冷却水供給管75、冷却水排出管76と、前述した孔54、55を介して酸化剤ガスの供給/排出を行うための酸化剤ガス供給管77、酸化剤ガス排出管78とが対応する孔に通じる関係に設けられている。

【0033】このような構成であると、燃料供給管73を介して供給された燃料ガス（供給圧力 $2\sim 4\text{ kg/cm}^2$ ）は、各単セル21において燃料極側集電板33に設けられた各案内溝34を流れる。そして、一部が燃料極25に拡散して発電に供され、残りが孔51へと流れた後に燃料排出管74へと流れる。また、酸化剤供給管77を介して供給された酸化剤ガス（供給圧力 $2\sim 4\text{ kg/cm}^2$ ）は、各単セル21において酸化剤極側集電板35に設けられた各案内溝36を流れる。そして、一部が酸化剤極26に拡散して発電に供され、残りが孔55へと流れた後に酸化剤排出管78へと流れる。

【0034】一方、冷却水供給管75を介して供給された冷却水（供給圧力 2 kg/cm^2 以上）は、冷却板23に設けられた各案内溝37を流れる。そして、一部が加湿水透過板23、燃料極側集電板33、燃料極25をそれぞれ透過して高分子電解質膜24の加湿に供され、残りが冷却板23を介して吸熱した後に孔53へと流れ、その後に冷却水排出管76へと流れる。

【0035】このとき、燃料電池積層体70は、図示しないヒータによって温度が100℃から120℃の間に保持される。

【0036】このように、燃料ガス、酸化剤ガスおよび冷却水の供給によって電池としての機能が発揮される。そして、この場合には、燃料極25に前記組成の触媒層31、つまりPtに対するRuの含有量が50重量%以上で85重量%以下に設定されたカーボン担持の触媒層31を設けていることと、電池の動作温度を100℃から120℃の間に設定していることが相俟って、燃料ガスにCOが含まれている場合であっても触媒層31中の白金の被毒が抑制され、長期に亘って安定した発電性能を発揮させることができる。

【0037】この事実を確認した実験例を以下に説明する。

【0038】実験例1

燃料極25については、カーボン多孔質体29の一方の表面にカーボン粉末と撈水剤とのスラリーを塗布し、これを360℃で焼結してガス拡散層30を形成した。さらに組成比がPt:Ru:C=30:30:40のカーボン担持触媒とフッ素系高分子溶液と水とを混合して燃料極用触媒スラリーを作成した。このスラリーを白金担持量が1.5mg/cm²となるようにガス拡散層30上に塗布して触媒層31を形成した。

【0039】一方、酸化剤極26については、カーボン多孔質体29の一方の表面にカーボン粉末と撈水剤とのスラリーを塗布し、これを360℃で焼結してガス拡散層30を形成した。さらに組成比がPt:C=50:50のカーボン担持触媒とフッ素系高分子溶液と水とを混合して酸化剤極用触媒スラリーを作成した。このスラリーを白金担持量が1.5mg/cm²となるようにガス拡散層30上に塗布して触媒層32を形成した。

【0040】これらの燃料極と酸化剤極とでデュボン社製のフッ素系高分子膜 Nafion[®] 117を挟み、ホットプレスして電極面積100cm²の単位電池を製作した。

【0041】製作した単位電池をバイトンパッキンでシールし、ガス流路を設けたホルダーで挟み、電池温度110℃で、かつ内部加湿方式で発電試験を行った。このとき、燃料極ガス圧力を4kg/cm²とし、燃料ガスとしてはH₂+CO(50ppm)の混合ガスを140℃でバブリングしてガス利用率30%でフローした。酸

化剤極側ではガス圧力を4kg/cm²とし、空気をガス利用率50%でフローした。

【0042】電流密度0.4A/cm² 負荷で運転したときの電池電圧の経時変化を図4中にAで示す。なお、参考のために80℃で運転したときの特性を図4中にBで示す。80℃で運転したときには数時間で電池電圧が著しく低下したのに比べると、110℃運転時には2000時間後においても1%の電圧低下であった。

【0043】実験例2

実験例1での燃料極用触媒スラリー作成過程において、組成比がPt:Ru:C=40:20:40のカーボン担持触媒のスラリーを作成し、これを用いて白金担持量1.5mg/cm²の触媒層を持つ燃料極を作成した。これと白金担持触媒の酸化剤極とでデュボン社製のフッ素系高分子膜 Nafion[®] 117を挟みホットプレスで熱圧着し、単位電池を製作した。

【0044】実験例1と同様のガス圧力条件で、燃料極にH₂+CO(100ppm)の混合ガスをフローし、内部加湿方式で加湿を行い、電池作動温度120℃、0.4A/cm² 負荷で発電試験を行った。燃料極として白金のみを担持した触媒を用いた電池は、発電開始から数時間で電圧が20%低下したのに対し、白金-ルテニウム触媒を用いた電池の電圧は2000時間後においてもわずか4%低下しただけだった。

【0045】実験例3

触媒中のルテニウム含有量の影響を調べるため、カーボン重量比を全体の50重量%に固定とし、白金に対するルテニウム含有量が20~90重量%と異なる白金-ルテニウム担持カーボン触媒を用いて白金担持量が0.6mg/cm²となるように実験例1と同様の手順で燃料極を作成した。これら燃料極と酸化剤極とデュボン社製のフッ素系高分子膜 Nafion[®] 117とで電極面積100cm²の単位電池をそれぞれ製作し、電池温度110℃、燃料極側および酸化剤極側ともにガス圧力2kg/cm²に加圧し、燃料極側にH₂+CO(100ppm)の混合ガスをガス利用率40%でフローし、酸化剤極側には空気をガス利用率50%でフローし、内部加湿方式によって発電試験を行った。

【0046】表1に初期電池電圧と発電開始から2000時間後の0.4A/cm² 負荷時の電池電圧を示す。

【0047】

【表1】

Ru量	初期電池 電圧 (V)	2000時間後の 電池電圧 (V)	初期値との 比較
Ru 22重量%	0.743	0.654	12%
Ru 50重量%	0.736	0.662	10%
Ru 67重量%	0.729	0.685	6%
Ru 78重量%	0.721	0.687	5%
Ru 85重量%	0.680	0.654	5%
Ru 90重量%	0.630	0.504	20%

【0048】表1から判るように、ルテニウムの含有量が多いほど電池電圧の低下が少なく、白金に対するルテニウム含有量が50～80重量%の範囲で良好な結果を示している。中でもルテニウム含有量が78重量%の触媒を用いた電池の電圧低下が少ないことが判かる。しかし、ルテニウム含有量が85重量%を越えると、初期の電池電圧が低くなる。これは燃料極での反応に寄与する白金量が十分でないことによるものと考えられる。

【0049】ルテニウム含有量が90重量%になると、その傾向が大きく現れ、電池電圧は20%に低下した。この結果から、燃料極の触媒に適したルテニウム含有量は、白金に対して50～85重量%の範囲であるといえる。

【0050】実験例4

組成比がPt:Ru:C=20:10:70(白金に対するルテニウム含有量67重量%)、Pt:Ru:C=25:15:60(白金に対するルテニウム含有量63重量%)、Pt:Ru:C=40:20:40(白金に対するルテニウム含有量67重量%)の白金-ルテニウム触媒を用い、白金担持量が $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように実験例1と同じ方法でカーボン重量比の異なる燃料極を作成した。

【0051】これらの燃料極を用いて製作された単位電池の初期性能から、触媒中にけるカーボン重量比の影響を調べた。運転条件は実験例3と同じである。触媒全体に対するカーボン重量比が60重量%、40重量%では、 $0.4\text{A}/\text{cm}^2$ 負荷時の電池電圧がそれぞれ0.7V、0.729Vと良好な初期性能が得られたが、カーボン重量比が70重量%の電池電圧では物質拡散律速の影響のため、 $0.4\text{A}/\text{cm}^2$ 負荷時の電池電圧が0.55Vと著しく低かった。

【0052】このように、たとえばリン酸型燃料電池の燃料極触媒の組成比(カーボン重量比は80～90重量%)にみられるようなカーボン重量比が高いものを固体高分子型燃料電池の電極触媒に用いた場合は、触媒としての機能が十分に得られず、触媒のカーボン重量比は60重量%以下であることが望ましいことが判った。

【0053】逆に、カーボン重量比が少ない触媒では、触媒での金属濃度が高くなるため、触媒の製作コストが高くなるばかりが、引火し易くなるなど製造工程上の取扱いが極めて難しく、しかも触媒の導電性を低下させる。このことから、燃料極触媒に適したカーボン重量比は20～60重量%と思われる。

【0054】なお、図1に示す実施形態では、燃料ガスと酸化剤ガスとを並流方式で流しているが、向流方式や直交流方式で流すようにしてもよい。また、加湿方式も図1に示す実施形態に限られるものではない。しかし、図1のような内部加湿方式を採用すると、燃料極における白金触媒の被毒抑制効果が大きい。

【0055】また、酸化剤極の電極触媒には、白金触媒の他に合金触媒を使用してもよい。

【0056】

【発明の効果】COに被毒されにくい白金-ルテニウム触媒層を燃料極に設け、しかも電池を100℃以上で作動させるようにしているので、燃料極触媒がCOに被毒されにくい環境を作り出すことができ、CO濃度が10ppmを越える燃料ガスが供給されても長期にわたって安定した電池特性を発揮させることができる。したがって、燃料ガス中のCO濃度を10ppm以下に低減するための付帯設備を不要化でき、燃料電池システムの簡略化に寄与できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態に係る固体高分子型燃料電池の分解斜視図

【図2】同燃料電池を局部的に示す断面図

【図3】同燃料電池に組込まれた燃料極と酸化剤極の構成説明図

【図4】同燃料電池の経時特性を参考例と比較して示す図

【符号の説明】

21…単セル

22…加湿水透過板

23…冷却板

24…高分子電解質膜

25…燃料極

26…酸化剤極

27, 28…パッキング

29…カーボン多孔質体

30…ガス拡散層

31, 32…触媒層

33…燃料極側集電板

34, 36, 37…案内溝

35…酸化剤極側集電板

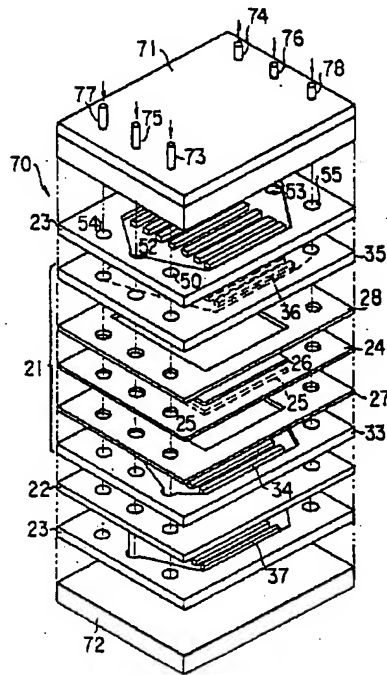
50, 51…燃料ガスを供給/排出するための孔

52, 53…冷却水を供給/排出するための孔

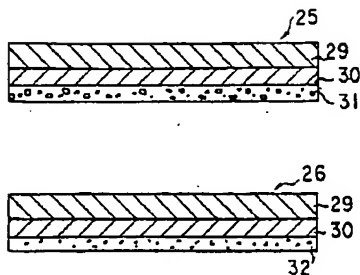
54, 55…酸化剤ガスを供給/排出するための孔

71, 72…エンドプレート

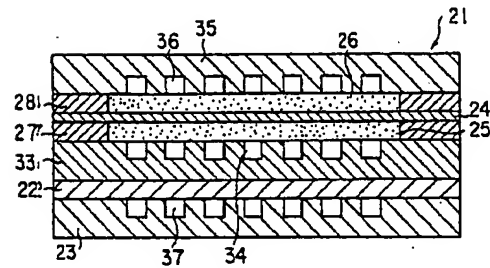
【図1】



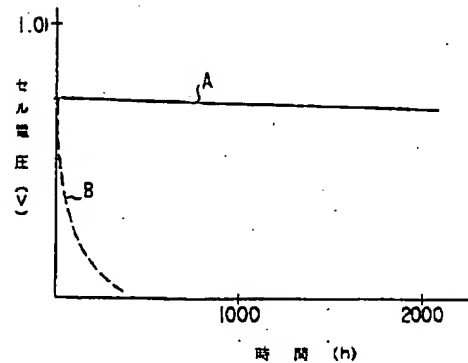
【図3】



【図2】



【図4】



SOLID POLYMER FUEL CELL AND ITS OPERATION METHOD

Patent Number: JP9035736

Publication date: 1997-02-07

Inventor(s): KAWABATA MASAOKO; MUNEUCHI ATSUKO

Applicant(s):: TOSHIBA CORP

Requested Patent: JP9035736

Application Number: JP19950183081 19950719

Priority Number(s):

IPC Classification: H01M8/10 ; B01J23/46 ; H01M4/92 ; H01M8/02

EC Classification:

Equivalents: JP2793523B2

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To retard the poisoning of a fuel electrode catalyst by CO in a fuel gas by specifying the content of ruthenium in a platinum-ruthenium catalyst of the fuel electrode and specifying the operation temperature of a solid polymer fuel cell. SOLUTION: In a solid polymer fuel cell, slurry comprising carbon powder and a water repellent agent is applied to the one surface of a carbon porous body 29, and sintered at about 360 deg.C to form a gas diffusion layer 30. A catalyst layer 31 is formed on the gas diffusion layer 30 so that the content of ruthenium to platinum is 50wt.% or more but 85wt.% or less, and the platinum carrying amount is about 1.5mg/cm². The operation temperature of the fuel cell is set to between 100 deg.C and 120 deg.C. Even if CO is contained in a fuel gas, the poisoning of platinum in the catalyst layer 31 is retarded, and the fuel cell with stable power generating performance for a long time is obtained.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-035736

(43)Date of publication of application : 07.02.1997

(51)Int.Cl. H01M 8/10

B01J 23/46

H01M 4/92

H01M 8/02

(21)Application number : 07-183081 (71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 19.07.1995 (72)Inventor : KAWABATA MASAKO
MUNEUCHI ATSUO

(54) SOLID POLYMER FUEL CELL AND ITS OPERATION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To retard the poisoning of a fuel electrode catalyst by CO in a fuel gas by specifying the content of ruthenium in a platinum-ruthenium catalyst of the fuel electrode and specifying the operation temperature of a solid polymer fuel cell.

SOLUTION: In a solid polymer fuel cell, slurry comprising carbon powder and a water repellent agent is applied to the one surface of a carbon porous body 29, and sintered at about 360°C to form a gas diffusion layer 30. A catalyst layer 31 is formed on the gas diffusion layer 30 so that the content of ruthenium to platinum is 50wt.% or more but 85wt.% or less, and the platinum carrying amount is about 1.5mg/cm². The operation temperature of the fuel cell is set to between 100°C and 120°C. Even if CO is contained in a fuel gas, the poisoning of platinum in the catalyst layer 31 is retarded, and the fuel cell with stable power generating performance for a long time is obtained.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the solid-state macromolecule type fuel cell using the composite which consists of inorganic [which has the poly membrane which has hydrogen-ion conductivity, and hydrogen-ion conductivity] or organic-material powder, and a macromolecule binding material as an electrolyte.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the fuel cell attracts attention as efficient energy-conversion equipment. A fuel cell is divided roughly into low-temperature operation fuel cells, such as for example, an alkaline aqueous-solution type, a phosphoric-acid type, and a solid-state macromolecule type, and elevated-temperature operation fuel cells, such as a melting carbonate type and a solid-acid ghost electrolyte type, by the modality of electrolyte used for this.

[0003] The solid-state macromolecule type fuel cell using the polyelectrolyte layer (Polymer Electrolyte Membrane) which has hydrogen-ion conductivity as an electrolyte attracts attention among these fuel cells as the object for space, the object for move power, the object for a detached island, an object for fixed, etc. from the grounds which a pressurization container is not needed, but it is compact, and that high power density is obtained and the outstanding activation nature are obtained, and can be operated by the simple system, such as things.

[0004] What graft-ized truffe ***** ethylene to the cation exchange membrane of the polystyrene system with a sulfonic group, the quality of mixture of a fluorocarbon sulfonic acid and poly-vinylidene full *****, and the fluorocarbon matrix as an electrolyte layer used by the solid-state macromolecule type fuel cell is known. Recently, the perfluoro carbon sulfonic-acid layer (for example, the Nafion:tradename, Du Pont make) etc. is used.

[0005] The solid-state macromolecule type fuel cell using such a polyelectrolyte layer serves as the configuration which used as the single cell what arranged the current collection field which equipped the outside of two poles with fuel gas passage and the oxidizer gas passageway while the polyelectrolyte layer was pinched at the porous electrode of the couple which has a function as a gaseous diffusion layer and a catalyst bed, i.e., the porous fuel electrode and porous oxidizer pole which supported the platinum catalyst, and carried out the laminating of two or more such single cells through the cooling plate etc.

[0006] In the fuel cell of a hydrogen-ion conduction type, it sets to a fuel-electrode and oxidizer pole side, and is the interface of an electrolyte and an electrode to the basis of the presence of a platinum catalyst. Fuel-electrode: $H_2 \rightarrow 2H^{++} + 2e^-$ -- (1) Oxidizer pole: $1/2O_2 + 2H^{++} + 2e^- \rightarrow H_2O$ -- (2) An electrochemical reaction happens.

[0007] In the above-mentioned reaction formula, it is a move to the oxidizer pole through [electron] a fuel electrode to an external circuit, and is a move in an electrolyte about a hydrogen ion. And water is generated by the oxidizer pole side as a resultant.

[0008] The abundant reforming gas of the hydrogen which reformed and obtained the propellants of a hydrocarbon system, such as a propellant or methane of an alcoholic system, such as a methanol, as fuel gas of such a solid-state macromolecule type fuel cell in many cases is used. For example, it is (3) when the example of the reforming of a methanol is taken. As shown in a formula, it becomes the reaction which a steam is added [reaction] at 200-300 degrees C, and makes carbon dioxide gas and hydrogen generate.

[0009]

$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$ -- (3) Except [this], $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ -- (4) a reaction -- happening -- except for hydrogen -- by product ***** -- 1 -- CO of several percent or less is also generated

[0010] By the way, if the reforming gas containing a by product is supplied to the fuel electrode of a direct cell, the phenomenon in which CO contained sticks to the platinum catalyst of a fuel electrode will happen, and the poisoning of the platinum catalyst will be carried out. If the poisoning of the catalyst is carried out by CO, the reaction in a fuel electrode will be checked and a cell performance will fall sharply. For this reason, since it lets further the fuel gas which usually came out of the reforming machine pass to a shift converter, or it lets it pass to CO oxidization stripper (let these be 1st step CO strippers) and CO concentration is reduced, the method supplied to the fuel electrode of a cell is taken.

[0011] In a phosphoric-acid type fuel cell, since cell operation temperature is near 200 degree C, CO concentration in fuel gas hardly has at least about several 100 ppm of influences on a cell performance. However, in a solid-state macromolecule type fuel cell, ordinary temperature -80 degree C, since it is low, if several 100 ppm CO is usually contained for operation temperature in fuel gas, the poisoning of a catalyst will happen. According to the reference (R: A.Lemons, J.of Power Source, vol.29, and pp.251-264 (1990)), it is reported that CO threshold limit value when operating a solid-state macromolecule type fuel cell at 80 degrees C is 10 ppm. For this reason, about the reforming gas containing several 100 ppm CO, in order to perform CO elimination, it is necessary to let further the gas which passed along the 1st step CO stripper pass to 2nd step CO strippers, such as alternative oxidization. However, even if it lets it pass to a 2nd step CO stripper in this way, it is difficult to make 10 ppm or less of an allowed value reduce CO concentration certainly. For this reason, it needed to let it pass to the 3rd step CO stripper further, and there was a problem to which a system configuration becomes complicated.

[0012] In addition, it replaces with a 3rd step CO stripper, and how (JP,6-251786,A) to suppress CO poisoning by mixing an oxidizer according to CO concentration in fuel gas is also considered. However, by this technique, the gas mixture control unit for supplying an oxidizer according to the sensor and CO concentration for newly detecting CO concentration in fuel gas is needed instead of preparing a 3rd step CO stripper. Moreover, the flattery nature of a sensor to CO concentration change must be demanded, and the oxidizer of the optimum dose must be supplied with a gas mixture control unit according to this. When fault arises to these equipments, the problem to which an oxidizer is insufficient, the platinum catalyst of a fuel electrode carries out a poisoning, or oxidation reaction with hydrogen occurs by the overage of an oxidizer, and a cell voltage falls will newly arise.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order that a fuel-electrode catalyst may carry out a poisoning and may cause cell performance degradation by this CO, if CO is contained in fuel gas, if it is in the conventional solid-state macromolecule type fuel cell like ****, when it was going to use the fuel gas which reformed and obtained the propellant of that fuel gas is specified **** or an alcoholic system and the propellant of a hydrocarbon system which can be used, there was a problem which needs large-scale off-site facilities.

[0014] Then, this invention aims at offering the solid-state macromolecule type fuel cell to which the domain of the fuel gas which can be used is expandable, and its operating method, without being able to suppress the poisoning of the fuel-electrode catalyst by CO in fuel gas, having, and needing large-scale off-site facilities, in spite of being an easy configuration.

[0015]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the fuel electrode is equipped with 85 or less % of the weight of the platinum-ruthenium catalyst at 50 % of the weight or more by the ruthenium content to platinum, and the solid-state macromolecule type fuel cell concerning this invention is characterized by the operation temperature of a cell being for 100 to 120 degrees C.

[0016] In addition, although carbon is used as a support of a catalyst, as for the content of carbon to the whole catalyst, it is desirable that it is 20 - 60 % of the weight.

[0017] moreover, in order to attain the above-mentioned purpose, in the operating method concerning this invention The fuel electrode is equipped with 85 or less % of the weight of the platinum-ruthenium catalyst at 50 % of the weight or more by the ruthenium content to platinum. And while the internal humidification method which humidifies a polyelectrolyte layer through the aforementioned fuel electrode is adopted in operating the solid-state macromolecule type fuel cell whose operation temperature of a cell is for 100 to 120 degrees C It is fuel gas 2kg/cm² - 4kg/cm² It supplies by the pressure and is oxidizer gas 2kg/cm² - 4kg/cm² It supplies by the pressure. The part is characterized by equivalent or supplying the cooling water used as the humidification water of the above-mentioned internal humidification method by the pressure beyond it to the supply pressure of the above-mentioned fuel gas.

[0018] The poisoning of the platinum-ruthenium catalyst of the above-mentioned composition is hard to be carried out to CO. Moreover, if the operation temperature of a cell is raised to the above-mentioned temperature, a fuel-electrode catalyst will become possible [bringing in the orientation by which a poisoning is seldom carried out to CO close much more].

[0019] Moreover, if the content of the carbon which is the support of a catalyst decreases, since the metal concentration in a catalyst will become high, the handling on that the manufacture cost of a catalyst becomes high and a manufacturing process [become / easy

to ignite] is very difficult, and reduces the conductivity of a catalyst. Therefore, the above-mentioned domain is desirable.

[0020] Since the supply pressure of fuel gas and oxidizer gas needs to be a value bigger than a steam partial pressure in having a fuel electrode with the catalyst of the above-mentioned composition, and operating the solid-state macromolecule type fuel cell of the above-mentioned temperature requirement by the internal humidification method, it is 2 kg/cm. It is above required. Moreover, if a supply pressure is enlarged, since pressurization power will become large and the luminous efficacy of a cell system wide will fall, it is an upper limit 4kg/cm It is necessary to stop. 2 in order that [furthermore,] the pressure of the cooling water with which a part serves as the humidification water of an internal humidification method may supply humidification water adequately -- the supply pressure of the above-mentioned fuel gas -- receiving -- an EQC -- or it is necessary to be more than it

[0021]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the operation gestalt of this invention is explained, referring to a drawing.

[0022] The decomposition perspective diagram of the solid-state macromolecule type fuel cell concerning the 1 operation gestalt of this invention is shown in drawing 1 .

[0023] This solid-state macromolecule type fuel cell is formed in the laminated structure which the cooling plate 23 equipped with the humidification water transparency plate 22, the cooling water guidance function, and separator ability which mention the single cell 21 later while it is mutual was made to intervene, and carried out two or more laminatings.

[0024] The single cell 21 is equipped with the polyelectrolyte layer 24 formed with the same quality of the material as a well-known thing. Contact arrangement of the fuel electrode 25 and the oxidizer pole 26 which were formed in parvus area from the polyelectrolyte layer is carried out at both sides of this polyelectrolyte layer 24. The packings 27 and 28 for gas seals formed in the periphery fraction of the fuel electrode 25 and the oxidizer pole 26 by the sealant of the almost same thickness as each electrode are arranged.

[0025] Here, the fuel electrode 25 is formed as follows. Namely, drawing 3 (a) The slurry of carbon powder and a water repellent is applied to one front face of the carbon porous material field 29, this is sintered at 360 degrees C, the gaseous diffusion layer 30 is formed, and it has become what formed the catalyst bed 31 which consists of platinum (Pt), a ruthenium (Ru), and carbon (C) on this gaseous diffusion layer 30 so that it may be shown. the content of Ru [as opposed to Pt in a catalyst bed 31] becomes 85 or less % of the weight at 50 % of the weight or more -- as -- for example, a composition ratio -- the carbon support catalyst and fluorine system polymer solution which were blended with Pt:Ru:C=30:30:40, and water -- mixing -- the catalyst slurry for fuel electrodes -- creating -- this -- the amount of platinum support -- 1.5mg/cm² It is applied and formed on the

gaseous diffusion layer 30 so that it may become. And it is arranged so that a catalyst bed 31 may be located in the polyelectrolyte layer 24 side.

[0026] On the other hand, the oxidizer electrode 26 is drawing 3 (b). The slurry of carbon powder and a water repellent is applied to one front face of the carbon porous material field 29, this is sintered at 360 degrees C, the gaseous diffusion layer 30 is formed, and it has become what formed the catalyst bed 32 which consists of platinum (Pt) and carbon (C) on this gaseous diffusion layer 30 so that it may be shown. For a catalyst bed 32, the carbon support catalyst and fluorine system polymer solution with which the composition ratio was blended with Pt:C=50:50, and water are mixed, the catalyst slurry for oxidizer poles is created, and the amount of platinum support is this 1.5mg/cm² It is applied and formed on the gaseous diffusion layer 30 so that it may become. And it is arranged so that a catalyst bed 32 may be located in the polyelectrolyte layer 24 side.

[0027] Contact arrangement of the fuel-electrode side collecting electrode plate 33 which demonstrates the supply function and current collection function of fuel gas to a fuel electrode 25 is carried out at the drawing 1 Nakashita side side of a fuel electrode 25. This fuel-electrode side collecting electrode plate 33 is formed with the carbon porous material plate of a hydrophilic property. As shown in drawing 2, two or more guide rails 34 for carrying out conduction of the fuel gas are formed in the contact surface with the fuel electrode 25 in the fuel-electrode side collecting electrode plate 33. Similarly, contact arrangement of the oxidizer pole side collecting electrode plate 35 which demonstrates the supply function and current collection function of oxidizer gas to the oxidizer pole 26 is carried out at the drawing 1 Nakagami side side of the oxidizer pole 26. This oxidizer pole side collecting electrode plate 35 is formed with the precise carbon plate. As shown in drawing 2, two or more guide rails 36 for carrying out conduction of the oxidizer gas are formed in the contact surface with the oxidizer pole 26 in the oxidizer pole side collecting electrode plate 35.

[0028] On the other hand, contact arrangement of the humidification water transparency plate 22 mentioned above is carried out at the drawing 1 Nakashita side side of the fuel-electrode side collecting electrode plate 33, and contact arrangement of the cooling plate 23 is carried out at the drawing 1 Nakashita side side of this humidification water transparency plate 22. The humidification water transparency plate 22 is formed with the carbon porous material sheet metal of a hydrophilic property, and the cooling plate 23 is formed with a precise carbon plate or a precise metal plate. Two or more guide rails 37 for guiding cooling water are formed in the field located in the humidification water transparency plate 22 side of a cooling plate 23.

[0029] Among the both-sides section of the humidification water transparency plate 22, the both-sides section of a cooling plate 23, the both-sides section of the polyelectrolyte layer 24, and the both-sides section of packings 27 and 28 As shown in drawing 1, respectively, the holes 50 and 51 (however, not shown [a hole 51]) for supplying / discharging fuel gas, the holes 52 and 53 for supplying / discharging cooling water, and the holes 54 and 55 for supplying / discharging oxidizer gas are formed in the relation which passes in the orientation of a laminating.

[0030] And the guide rail 37 prepared in the cooling plate 23 passes to the holes 52 and 53 for supplying / discharging cooling water through the holes 54 and 55 for the guide rail 36 prepared in the oxidizer pole side collecting electrode plate 35 supplying / discharging oxidizer gas through the holes 50 and 51 for the guide rail 34 prepared in the fuel-electrode side collecting electrode plate 33 supplying / discharging fuel gas.

[0031] Thus, two or more laminatings of the constituted single cell 21, the humidification water transparency plate 22, and the cooling plate 23 are carried out, and the fuel cell layered product 70 is constituted. Reliance breaks [the conductive end plates 71 and 72] in the ends side located in the orientation of a laminating of the fuel cell layered product 70, and it has become that to which bound tight, and the plate bound tight on the superficies of these end plates 71 and 72 under the condition broader than an end plate not to illustrate, and between which reliance was divided into and the spring was made to be placed in the periphery section of these bolting plate, and it bound both the bolting plate tight in the orientation of a laminating

[0032] In addition, the fuel feeding pipe 73 for performing supply/issue of fuel gas in the top of an end plate 71 through the holes 50 and 51 mentioned above and the propellant excretory ductules of lacrimal gland 74, The cooling water supply pipe 75 for performing supply/issue of cooling water through the holes 52 and 53 mentioned above, and the cooling water excretory ductules of lacrimal gland 76, It is prepared in the relation which passes to the hole to which the oxidizer gas supply spool 77 for performing supply/issue of oxidizer gas through the holes 54 and 55 mentioned above and the oxidizer gas excretory ductules of lacrimal gland 78 correspond.

[0033] If it is such a configuration, the fuel gas (supply-pressure 2-4kg/cm²) supplied through the fuel feeding pipe 73 will flow each guide rail 34 prepared in the fuel-electrode side collecting electrode plate 33 in each ** cell 21. And a part is spread in a fuel electrode 25 and power generation is presented, and after the remainder flows to a hole 51, it flows to the propellant excretory ductules of lacrimal gland 74. Moreover, the oxidizer gas (supply-pressure 2-4kg/cm²) supplied through the oxidizer supply pipe 77 flows each guide rail 36 prepared in the oxidizer pole side collecting electrode plate 35 in each ** cell 21. And a part is spread to the oxidizer pole 26 and power generation is presented, and after the remainder flows to a hole 55, it flows to the oxidizer excretory ductules of lacrimal gland 78.

[0034] On the other hand, the cooling water (two or more [2kg //cm] supply pressures) supplied through the cooling water supply pipe 75 flows each guide rail 37 prepared in the cooling plate 23. And a part penetrates the humidification water transparency plate 23, the fuel-electrode side collecting electrode plate 33, and the fuel electrode 25, respectively, and humidification of the polyelectrolyte layer 24 is presented, after the remainder carries out an endothermic through a cooling plate 23, it flows to a hole 53, and it flows to the cooling water excretory ductules of lacrimal gland 76 after that.

[0035] At this time, temperature is held between 100 degrees C and 120 degrees C at the heater which the fuel cell layered product 70 does not illustrate.

[0036] Thus, the function as a cell is demonstrated by supply of fuel gas, oxidizer gas, and cooling water. And the thing established for the catalyst bed 31 of the aforementioned composition in a fuel electrode 25, i.e., the catalyst bed of the carbon support by which the content of Ru to Pt was set up to 85 or less % of the weight at 50 % of the weight or more, in this case, Even if having set up the operating temperature of a cell from 100 to 120 degrees C is the case where CO is contained in fuel gas, conjointly, the poisoning of the platinum in a catalyst bed 31 is suppressed, and the power generation performance continued and stabilized at the long period of time can be exhibited.

[0037] The example of an experiment which checked this fact is explained below.

[0038] About example of experiment 1 fuel electrode 25, the slurry of carbon powder and a water repellent was applied to one front face of the carbon porous material field 29, this was sintered at 360 degrees C, and the gaseous diffusion layer 30 was formed. Furthermore, the composition ratio mixed the carbon support catalyst, the fluorine system polymer solution, and water of Pt:Ru:C=30:30:40, and created the catalyst slurry for fuel electrodes. The amount of platinum support is this slurry 1.5mg/cm² It applied on the gaseous diffusion layer 30, and the catalyst bed 31 was formed so that it might become.

[0039] On the other hand, about the oxidizer pole 26, the slurry of carbon powder and a water repellent was applied to one front face of the carbon porous material field 29, this was sintered at 360 degrees C, and the gaseous diffusion layer 30 was formed. Furthermore, the composition ratio mixed the carbon support catalyst, the fluorine system polymer solution, and water of Pt:C=50:50, and created the catalyst slurry for oxidizer poles. The amount of platinum support is this slurry 1.5mg/cm² It applied on the gaseous diffusion layer 30, and the catalyst bed 32 was formed so that it might become.

[0040] Du Pont fluorine system poly membrane in these fuel electrodes and an oxidizer pole The hotpress of Nafion R 117 is inserted and carried out, and it is 2 the electrode area of 100cm. The unit cell was manufactured.

[0041] The seal of the manufactured unit cell was carried out by Viton packing, and it inserted with the electrode holder which prepared the gas passageway, and it is 110 degrees C in cell temperature, and the internal humidification method performed the power generation examination. this time -- fuel-electrode gas pressure -- 4kg/cm² ** -- it carried out, and as fuel gas, the bubbling of the mixed gas of H₂+CO (50 ppm) was carried out at 140 degrees C, and the flow was carried out at 30% of gas utilization factors At an oxidizer pole side, it is gas pressure 4kg/cm² It carried out and the flow of the air was carried out at 50% of gas utilization factors.

[0042] Current density 0.4A/cm² A shows the aging of the cell voltage when operating by the load all over drawing 4 . In addition, B shows the property when operating at 80 degrees C for reference all over drawing 4 . When it operated at 80 degrees C, compared with the cell voltage having fallen remarkably in several hours, it was 1% of sag after 2000 hours at the time of 110 degree-C operation.

[0043] In the catalyst slurry creation process for fuel electrodes in the example 1 of example of experiment 2 experiment, it creates, and a composition ratio can come, uses the slurry of the carbon support catalyst of Pt:Ru:C=40:20:40, and it is 2 the amount of 1.5mg/cm of platinum support. The fuel electrode with a catalyst bed was created. Du Pont fluorine system poly membrane in this and the oxidizer pole of a platinum support catalyst On both sides of Nafion R 117, thermocompression bonding was carried out with the hotpress, and the unit cell was manufactured.

[0044] On the same gas pressure conditions as the example 1 of an experiment, the flow of the mixed gas of H₂+CO (100 ppm) is carried out to a fuel electrode, and it humidifies by the internal humidification method, and is the cell operation temperature of 120 degrees C, and 0.4A/cm². The power generation examination was performed by the load. The voltage of the cell using the platinum-ruthenium catalyst only fell only 4% 2000 hours after as a fuel electrode to the voltage having fallen 20% in several hours after power generation start, as for the cell using the catalyst which supported only platinum.

[0045] In order to investigate the influence of the ruthenium content in example of experiment 3 catalyst, a carbon weight ratio is considered as fixation at 50% of the weight of the whole, the platinum-ruthenium support carbon catalyst for which the ruthenium content to platinum is different from 20 - 90 % of the weight is used, and the amount of platinum support is 2 0.6mg/cm. The fuel electrode was created in the same procedure as the example 1 of an experiment so that it might become. Fluorine system poly membrane by these fuel electrodes, the oxidizer pole, and Du Pont The unit cell of 2 is manufactured the electrode area of 100cm by Nafion R 117, respectively. A cell temperature [of 110 degrees C], fuel-electrode, and oxidizer pole side is 2 the gas pressure of 2kg/cm. It pressurizes. The flow of the mixed gas of H₂+CO (100 ppm) was carried out to the fuel-electrode side at 40% of gas utilization factors, the flow of the air was carried out to the oxidizer pole side at 50% of gas utilization factors, and the internal humidification method performed the power generation examination.

[0046] It is 0.4A/cm² 2000 hours after an initial cell voltage and power generation start to Table 1. The cell voltage at the time of a load is shown.

[0047]

[Table 1]

Ru量	初期電池 電圧 (V)	2000時間後の 電池電圧 (V)	初期値との 比較
Ru 22重量%	0.743	0.654	12%
Ru 50重量%	0.736	0.662	10%
Ru 67重量%	0.729	0.685	6%
Ru 78重量%	0.721	0.687	5%
Ru 85重量%	0.680	0.654	5%
Ru 90重量%	0.630	0.504	20%

[0048] There are so few falls of a cell voltage that there are many contents of a ruthenium as shown in Table 1, and the ruthenium content to platinum shows the good result in 50 - 80% of the weight of the domain. It is a seal or ** that there is little sag of the cell by which the ruthenium content used 78% of the weight of the catalyst especially. However, if a ruthenium content exceeds 85 % of the weight, an early cell voltage will become low. It is thought that the amount of platinum contributed to the reaction in a fuel electrode depends this on it not being enough.

[0049] When the ruthenium content became 90% of the weight, the inclination appeared greatly and the cell voltage fell to 20%. From this result, the ruthenium content suitable for the catalyst of a fuel electrode can be said that it is 50 - 85% of the weight of a domain to platinum.

[0050] An example of experiment 4 composition ratio uses Pt:Ru:C=20:10:70 (67 % of the weight of the ruthenium contents to platinum), Pt:Ru:C=25:15:60 (63 % of the weight of the ruthenium contents to platinum), and the platinum-ruthenium catalyst of Pt:Ru:C=40:20:40 (67 % of the weight of the ruthenium contents to platinum), and the amount of platinum support is 2 1.0mg/cm. The fuel electrode from which a carbon weight ratio is different by the same technique as the example 1

[0051] From the initial performance of the unit cell manufactured using these fuel electrodes, the influence of the carbon weight ratio kicked in a catalyst was investigated. The service condition is the same as that of the example 3 of an experiment. The carbon weight ratio to the whole catalyst is 0.4A/cm² at 60 % of the weight and 40 % of the weight. The cell voltage at the time of a load is 0.4A/cm² because of the influence of a matter diffusion limitation of a carbon weight ratio in 70% of the weight of a cell voltage, although 0.7V, 0.729V, and the good initial performance were obtained, respectively. The cell voltage at the time of a load was remarkably [as 0.55V] low.

[0052] When a carbon weight ratio which is seen by the composition ratio (a carbon weight ratio is 80 - 90 % of the weight) of the fuel-electrode catalyst of a phosphoric-acid type fuel cell used a high thing for the electrode catalyst of a solid-state macromolecule type fuel cell in this way, the function as a catalyst is not fully obtained but the carbon weight ratio of a catalyst was understood that it is desirable that it is 60 or less % of the weight.

[0053] Conversely, with the catalyst with few carbon weight ratios, since the metal concentration in a catalyst becomes high, the handling on that the manufacture cost of a catalyst becomes high and a manufacturing process [become / easy to ignite] is very difficult, and, moreover, reduces the conductivity of a catalyst. From this, the carbon weight ratio suitable for the fuel-electrode catalyst is considered to be 20 - 60 % of the weight.

[0054] In addition, with the operation gestalt shown in drawing 1 , although fuel gas and oxidizer gas are passed by the parallel flow method, you may be made to pass by the

counterflow method or the cross-flow method. Moreover, it is not restricted to the operation gestalt which also shows a humidification method in drawing 1. However, when an internal humidification method as shown in drawing 1 is adopted, the poisoning depressor effect of the platinum catalyst in a fuel electrode is large.

[0055] Moreover, you may use the alloy catalyst other than a platinum catalyst for the electrode catalyst of an oxidizer pole.

[0056]

[Effect of the Invention] Since the platinum-ruthenium catalyst bed by which a poisoning is seldom carried out to CO is prepared in a fuel electrode and it is moreover made to operate a cell above 100 degrees C, the environment where the poisoning of the fuel-electrode catalyst is hard to be carried out to CO can be made, and even if the fuel gas to which CO concentration exceeds 10 ppm is supplied, the cell property stabilized over the long period of time can be exhibited. Therefore, -izing of the off-site facilities for reducing CO concentration in fuel gas to 10 ppm or less can be carried out [unnecessary], and it can contribute to simplification of a fuel cell system.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The solid-state macromolecule type fuel cell which the fuel electrode is equipped with 85 or less % of the weight of the platinum-ruthenium catalyst at 50 % of the weight or more by the ruthenium content to platinum, and is characterized by the operation temperature of a cell being for 100 to 120 degrees C.

[Claim 2] The solid-state macromolecule type fuel cell which the fuel electrode is equipped with 20 - 60% of the weight of the catalyst by the carbon content [as opposed to the whole in the ruthenium content to platinum] 85 or less % of the weight at 50 % of the weight or more by the composition which consists of platinum, a ruthenium, and carbon, and is characterized by the operation temperature of a cell being for 100 to 120 degrees C.

[Claim 3] The fuel electrode is equipped with 85 or less % of the weight of the platinum-ruthenium catalyst at 50 % of the weight or more by the ruthenium content to platinum. And while the internal humidification method which humidifies a polyelectrolyte layer through the aforementioned fuel electrode is adopted in operating the solid-state macromolecule type fuel cell whose operation temperature of a cell is for 100 to 120 degrees C It is fuel gas 2kg/cm²-4kg/cm² It supplies by the pressure and is oxidizer gas 2kg/cm²-4kg/cm² It supplies by the pressure. The operating method of the solid-state macromolecule type fuel cell characterized by equivalent or supplying the cooling water with which a part serves as the humidification water of the above-mentioned internal

humidification method by the pressure beyond it to the supply pressure of the above-mentioned fuel gas.
